

# TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS

## PCT

### RAPPORT PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL SUR LA BREVETABILITÉ

(chapitre II du Traité de coopération en matière de brevets)

(article 36 et règle 70 du PCT)

REC'D 1.2 JAN 2006

WIPO

PCT

Référence du dossier du déposant ou du mandataire

POUR SUITE À DONNER

voir formulaire PCT/PEA/416

Demande internationale No.  
PCT/FR2004/002509

Date du dépôt international (jour/mois/année)  
05.10.2004

Date de priorité (jour/mois/année)  
07.10.2003

Classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois classification nationale et CIB  
C22C29/12, B22F3/00

Déposant  
ALUMINIUM PECHINEY

1. Le présent rapport est le rapport d'examen préliminaire international, établi par l'administration chargée de l'examen préliminaire international en vertu de l'article 35 et transmis au déposant conformément à l'article 36.
2. Ce RAPPORT comprend 6 feuilles, y compris la présente feuille de couverture.
3. Ce rapport est accompagné d'ANNEXES, qui comprennent :
  - a. ☒ un total de (envoyées au déposant et au Bureau international) 9 feuilles, définies comme suit :
    - ☒ les feuilles de la description, des revendications ou des dessins qui ont été modifiées et qui servent de base au présent rapport ou des feuilles contenant des rectifications autorisées par la présente administration (voir la règle 70.16 et l'instruction administrative 607).
    - ☐ des feuilles qui remplacent des feuilles précédentes, mais dont la présente administration considère qu'elles contiennent une modification qui va au-delà de l'exposé de l'invention qui figure dans la demande internationale telle qu'elle a été déposée, comme il est indiqué au point 4 du cadre n° I et dans le cadre supplémentaire.
  - b. ☐ (envoyées au Bureau international seulement) un total de (préciser le type et le nombre de support(s) électronique(s)) , qui contiennent un listage de la ou des séquences ou un ou des tableaux y relatifs, déposés sous forme déchiffrable par ordinateur seulement, comme il est indiqué dans le cadre supplémentaire relatif au listage de la ou des séquences (voir l'instruction administrative 802).

4. Le présent rapport contient des indications et les pages correspondantes relatives aux points suivants :

- ☒ Cadre n° I Base de l'opinion
- ☐ Cadre n° II Priorité
- ☐ Cadre n° III Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle
- ☐ Cadre n° IV Absence d'unité de l'invention
- ☒ Cadre n° V Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration
- ☐ Cadre n° VI Certains documents cités
- ☐ Cadre n° VII Irrégularités dans la demande internationale
- ☐ Cadre n° VIII Observations relatives à la demande internationale

Date de présentation de la demande d'examen préliminaire internationale

18.08.2005

Date d'achèvement du présent rapport

13.01.2006

Nom et adresse postale de l'administration chargée de l'examen préliminaire international



Office européen des brevets - P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL-2280 HV Rijswijk - Pays Bas  
Tél. +31 70 340 - 2040 Tx: 31 651 epo nl  
Fax: +31 70 340 - 3016

Fonctionnaire autorisé

Desbois, V

N° de téléphone +31 70 340-8952



**Demande internationale n°  
PCT/FR2004/002509**

## Formulaire PCT/PEA/409 (janvier 2004)

**RAPPORT PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL  
SUR LA BREVETABILITÉ**

Demande internationale n°  
PCT/FR2004/002509

**Cadre n° V Déclaration motivée selon l'article 35.2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration**

1. Déclaration Nouveauté	Oui:	Revendications	1-46
	Non:	Revendications	
Activité inventive	Oui:	Revendications	1-46
	Non:	Revendications	
Possibilité d'application industrielle	Oui:	Revendications	1-46
	Non:	Revendications	

2. Citations et explications (règle 70.7) :

**voir feuille séparée**

**Concernant le point V.**

~~Le document D5 : US 3380920 n'a pas été cité dans le rapport de recherche international.~~  
Une copie de ce document est jointe en annexe.

1. Le document D1, qui est considéré comme étant l'état de la technique le plus proche de l'objet de la revendication 1, décrit (les références entre parenthèses s'appliquent à ce document) :

Un procédé de fabrication d'une pièce de forme déterminée, destinée à former tout ou partie d'une anode pour la production d'aluminium par électrolyse ignée (col. 1, l. 13-16), et contenant un cermet formé d'au moins un oxyde métallique à structure de spinelle et d'au moins une phase métallique (col. 1, l. 11-13 ; col. 4, l. 6-10), comprenant :

- la préparation d'une poudre contenant au moins un oxyde mixte de structure spinelle dont l'un des constituants est un métal R (col. 4, l. 10), présent sous forme de cations,
- la mise en forme de ladite pièce par compaction du mélange (col. 4, l. 49-51),
- une opération de frittage de ladite pièce (col. 4, l. 54-col. 5, l. 4).

En outre, le métal R, présent sous forme d'oxyde, est manifestement susceptible d'être réduit au cours du procédé de fabrication de la pièce lorsque les conditions requises (atmosphère, température...) sont réunies.

Par conséquent, l'objet de la revendication 1 semble différer de ce procédé connu en ce que :

L'opération de réduction de l'oxyde est effectuée, au moins en partie, à l'aide d'une poudre de matériau carboné, et non en atmosphère réductrice exclusivement.

La réduction in-situ permet d'optimiser la microstructure de l'anode en cermet, à savoir: une dispersion de particules métalliques de très faible taille (de l'ordre du micron), et de

répartition homogène.

~~Le problème que se propose de résoudre la présente invention peut donc être considéré~~  
comme étant l'obtention d'un cermet ayant une dispersion homogène de fines particules  
de métal au sein de la matrice céramique.

La solution proposée dans la revendication 1 de la présente demande est considérée  
comme inventive (article 33(3) PCT) pour les raisons suivantes:

La réduction in-situ de l'oxyde pas une poudre carbonée est une alternative connue à  
la réduction in-situ de l'oxyde sous atmosphère réductrice, dans le domaine  
d'élaboration des cermets (D5, col 2, l. 34-38). Cependant, il n'y a pas d'indication  
dans l'art antérieur que l'utilisation d'une poudre carbonée pour effectuer la réduction  
d'un cation d'un métal R, présent dans un oxyde mixte de structure spinelle permette  
d'obtenir une dispersion plus homogène, et une taille de particules métalliques plus  
fine dans la pièce cermet que lorsque l'opération de réduction a lieu sous  
atmosphère réductrice exclusivement.

Ainsi, la **revendication 1** est conforme aux critères de l'article 33(1) PCT.

2. De plus, le cermet dont la matrice à une structure spinelle obtenu selon la  
revendication 1, caractérisé par la finesse des particules métalliques (entre 2 et 5  $\mu\text{m}$ ,  
selon les exemples 1-3, 5), et leur répartition homogène, ne semble être ni décrit ni  
suggéré par l'art antérieur.

Par conséquent, l'utilisation d'une anode comportant une pièce obtenue par le procédé  
~~selon la revendication 1~~ pour la production d'aluminium par électrolyse ignée, et une  
cellule d'électrolyse comportant une anode comportant une pièce obtenue par le procédé  
~~selon la revendication 1~~ semblent être nouvelles et inventives.

~~Les revendications 45 et 44~~ sont conformes à l'article 33(1) PCT.

Une pièce frittée de cermet telle que décrite dans la revendication 46 n'est pas décrite dans l'art antérieur, de même qu'elle n'en est pas dérivable. Ainsi, la **revendication 46** est conforme à l'article 33(1) PCT.

**3.** Les **revendications 2-43** dépendent de la revendication 1 et satisfont donc également, en tant que telles, aux conditions requises par le PCT en ce qui concerne la nouveauté et l'activité inventive.

## REVENDEICATIONS

1. Procédé de fabrication d'une pièce de forme déterminée, destinée à former tout ou partie d'une anode pour la production d'aluminium par électrolyse ignée, et  
5 contenant un cermet formé d'au moins un oxyde métallique à structure de spinelle et d'au moins une phase métallique, comprenant :

- la préparation d'une poudre contenant au moins un oxyde mixte de structure spinelle dont l'un des constituants est un métal R, présent sous forme de cations, ledit métal R étant susceptible d'être réduit en tout ou partie par une opération de réduction, de  
10 manière à former tout ou partie de ladite phase métallique, ladite opération de réduction étant effectuée, au moins en partie, à l'aide d'une poudre de matériau carboné et au cours du procédé de fabrication de ladite pièce,

- la préparation d'un mélange contenant ladite poudre et un liant,

- la mise en forme de ladite pièce par compaction du mélange,

15 - une opération de déliantage de ladite pièce,

- une opération de frittage de ladite pièce.

2. Procédé de fabrication selon la revendication 1, dans lequel le métal R est au moins un métal choisi parmi le cuivre, le nickel, le fer et le cobalt.

3. Procédé de fabrication selon la revendication 1 ou 2, dans lequel ledit  
20 oxyde mixte contient comme constituant, sous forme de cations, au moins un métal M pouvant exister sous au moins deux états de valence  $M^{n+}$  et  $M^{(n-1)+}$ .

---

4. Procédé de fabrication selon la revendication 3, dans lequel ledit métal M est choisi parmi le fer, le molybdène, le manganèse, le vanadium, le cobalt et le chrome.

5. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel ledit oxyde mixte contient aussi comme constituant au moins un métal dont le cation diminue la solubilité de l'oxyde mixte de structure spinelle dans la cryolithe fondue.

6. Procédé de fabrication selon la revendication 5, dans lequel ledit métal est  
5 choisi parmi le nickel, le chrome et l'étain.

7. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel ledit oxyde mixte contient au moins un métal possédant un état de valence supérieur à 3.

8. Procédé de fabrication selon la revendication 7, dans lequel ledit métal est  
10 choisi notamment parmi le titane, le zirconium, l'hafnium, le vanadium, le molybdène et le tungstène.

9. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel ledit oxyde mixte est obtenu par un procédé dit de "spray-pyrolyse" comportant :

15 - la préparation d'au moins un sel des éléments métalliques destinés à former l'oxyde mixte ;

- la mise en solution ou en suspension du ou des dits sels dans un fluide porteur ;

20 - une pulvérisation de ladite solution et/ou de ladite suspension à une température suffisante pour entraîner l'évaporation du fluide porteur et la décomposition thermique du ou desdits sels, de manière à obtenir ledit oxyde mixte.

---

10. Procédé de fabrication selon la revendication 9, dans lequel ledit sel est préparé par une attaque acide minérale de métaux purs.



11. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, comprenant, en outre, une opération dite "d'atomisation" du mélange avant ladite de mise en forme comportant :

- une mise en suspension du mélange, dans un fluide porteur,

5 - une pulvérisation de la suspension de manière à entraîner le séchage complet de celle-ci avant sa collecte et sa manutention.

12. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, dans lequel ladite réduction est une réduction ménagée.

13. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, dans lequel ladite opération de réduction est en tout ou partie effectuée sur la pièce après l'opération de déliantage.

14. Procédé de fabrication selon la revendication 13, dans lequel l'opération de déliantage de la pièce comprend un traitement thermique sous atmosphère oxydante apte à décomposer le liant sous forme de CO<sub>2</sub> et de vapeur d'eau, et l'opération de réduction est effectuée sous atmosphère réductrice, qui soumet la pièce déliantée à l'action d'un agent réducteur permettant la réduction à l'état métallique tout ou partie des cations du métal R présents dans ledit oxyde mixte.

15. Procédé de fabrication selon la revendication 14, dans lequel l'agent réducteur est choisi parmi l'hydrogène, le monoxyde carbone, l'ammoniac et leurs mélanges.

16. Procédé de fabrication selon la revendication 14 ou 15, dans lequel ladite atmosphère réductrice est un mélange de gaz inerte et dudit agent réducteur.

17. Procédé de fabrication selon la revendication 14 ou 15, dans lequel ladite atmosphère réductrice est un mélange de gaz inerte et d'hydrogène contenant, en volume, de 0,5 à 10 % d'hydrogène.

— 18. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, dans lequel ladite opération de réduction est effectuée en tout ou partie sur la pièce pendant l'opération de déliantage.

19. Procédé de fabrication selon la revendication 18, dans lequel l'opération de déliantage de la pièce comprend un traitement thermique de déliantage et de réduction sous atmosphère contrôlée dans lequel l'agent réducteur est le liant ou des produits de décomposition de celui-ci.

20. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, dans lequel ladite opération de réduction est effectuée en tout ou partie sur la poudre contenant l'oxyde mixte, avant l'introduction du liant.

21. Procédé de fabrication selon la revendication 20, dans lequel l'opération de déliantage est effectuée sous atmosphère contrôlée, de manière à éviter la réoxydation du métal.

22. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications 20 ou 21, dans lequel la poudre contenant l'oxyde mixte contient en outre une proportion déterminée d'une poudre de matériau carboné destinée à réduire en tout ou partie ledit métal R durant l'opération de réduction.

23. Procédé de fabrication selon la revendication 22, dans lequel le matériau carboné est choisi parmi le noir de carbone et le graphite.

24. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications 20 à 23, dans lequel la poudre contenant l'oxyde mixte contient en outre une proportion déterminée

d'une poudre d'un composé organométallique contenant au moins ledit métal R sous forme de cation, destinée à réduire en tout ou partie ledit métal R durant l'opération de réduction.

25. Procédé de fabrication selon la revendication 24, dans lequel le composé organométallique est choisi parmi les oxalates.

5 26. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications 1 à 25, dans lequel ledit mélange contient en outre une proportion déterminée d'une poudre d'un matériau carboné destinée à réduire en tout ou partie ledit métal R durant l'opération de réduction.

10 27. Procédé de fabrication selon la revendication 26, dans lequel le matériau carboné est choisi parmi le noir de carbone et le graphite.

28. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications 1 à 27, dans lequel ledit mélange contient en outre une proportion déterminée d'une poudre d'un composé organométallique contenant au moins ledit métal R sous forme de cation, destinée à réduire en tout ou partie ledit métal R durant l'opération de réduction.

15 29. Procédé de fabrication selon la revendication 28, dans lequel le composé organométallique est choisi parmi les oxalates.

30. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications 1 à 29, dans lequel ladite opération de réduction est effectuée de manière à permettre à réduction à l'état métallique d'une proportion prédéterminée des cations du métal R.

20 31. Procédé de fabrication selon la revendication 30, dans lequel l'opération de réduction est effectuée à une température comprise entre 200 et 750°C.

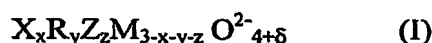
32. Procédé de fabrication selon la revendication 30, dans lequel l'opération de réduction est effectuée à une température comprise entre 250 et 550°C.

33. Procédé de fabrication selon la revendication 30, dans lequel l'opération de réduction est effectuée à une température comprise entre 300 et 450°C.

34. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications 30 à 33, dans lequel l'opération de réduction est effectuée pendant une durée comprise entre 0,5 et 5 10 h.

35. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications 1 à 34, dans lequel ladite opération de réduction est effectuée de façon à obtenir une proportion de phase métallique dans le cermet comprise entre 10 et 30 % en poids.

36. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications 1 à 35, dans lequel ledit oxyde mixte de structure spinelle possède une composition chimique qui, outre le ou les agents dopants éventuellement présents, répond à la formule brute (I) :



dans laquelle :

R représente, sous forme de cations, au moins un métal choisi parmi le cuivre, le nickel, le fer et le cobalt,

X représente, sous forme de cations, au moins un métal choisi parmi le nickel, le chrome, l'aluminium et l'étain,

Z représente, sous forme de cations, un métal choisi parmi le titane, le zirconium, l'hafnium, le vanadium, le molybdène et le tungstène,

M représente, sous forme de cations, au moins un métal pouvant avoir deux états de valence différant d'une unité, choisi parmi le fer, le molybdène, le manganèse, le vanadium, le cobalt et le cuivre,

x, y, z et  $(4 + \delta)$  sont des nombres représentant les quantités d'ions X, R, Z et  $O^{2-}$ , respectivement,

x peut varier de 0,1 à 2,0,

y peut varier de 0,05 à 1,0,

z est inférieur à 1,

la somme (x+y+z) est inférieure à 3,

5  $\delta$  est un nombre positif, négatif ou nul, tel que l'oxyde spinelle de formule I est électriquement neutre.

37. Procédé de fabrication selon la revendication 36, dans lequel la composition chimique selon la formule I présente l'une au moins des caractéristiques suivantes :

10 - x est un nombre pouvant varier de 0,3 à 0,7,

- y est un nombre pouvant varier de 0,3 à 0,7,

- z est un nombre pouvant varier de 0,1 à 0,3.

38. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications 1 à 37, dans lequel ledit mélange contient en outre au moins un agent dopant.

15 39. Procédé de fabrication selon la revendication 38, dans lequel l'agent dopant est présent sous forme d'oxydes, d'éléments chimiques ou de métaux.

40. Procédé de fabrication selon la revendication 38 ou 39, dans lequel l'agent dopant est présent dans une proportion pondérale ne dépassant pas 5 % en poids.

20 41. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications 1 à 40, dans lequel ledit mélange contient en outre un autre oxyde métallique susceptible de former un système d'oxydes bi-phasé avec ledit oxyde mixte.

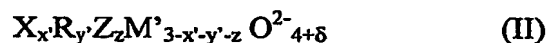
42. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications 1 à 41, dans lequel ledit mélange contient en outre au moins un métal difficilement oxydable à une température inférieure à 1000 °C.

43. Procédé de fabrication selon la revendication 42, dans lequel ledit métal difficilement oxydable est choisi parmi Ag, Au, Pd, Pt ou leurs mélanges ou alliages.

44. Utilisation d'une anode comportant au moins une pièce obtenue par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 43 pour la production d'aluminium par électrolyse ignée.

45. Cellule d'électrolyse comportant au moins une anode comprenant au moins une pièce obtenue par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 43.

46. Pièce frittée de cermet ayant une forme déterminée permettant son utilisation comme anode pour la fabrication de l'aluminium, dans laquelle la composition chimique de la phase céramique du cermet, en-dehors des agents dopants éventuellement présents, répond à la formule II :



dans laquelle :

R représente, sous forme de cations, au moins un métal choisi parmi le cuivre, le nickel, le fer et le cobalt,

X représente, sous forme de cations, au moins un métal choisi parmi le nickel, le chrome, l'aluminium et l'étain,

Z représente, sous forme de cations, au moins un métal choisi parmi le titane, le zirconium, l'hafnium, le vanadium, le molybdène et le tungstène,

M' représente des cations d'un même métal pouvant avoir deux états de valence différant d'une unité, n et n-1, lesdits cations étant présents, dans le produit de formule II, en partie sous la forme de cations  $M'^{n+}$  et en partie sous la forme de cations  $M'^{(n-1)+}$ , le nombre de couples  $M'^{n+}/M'^{(n-1)+}$  étant suffisant pour conférer au cermet une conductivité électrique au moins égale à une valeur prédéterminée, M' étant au moins un

métal choisi notamment parmi le fer, le molybdène, le manganèse, le vanadium, le cobalt et le cuivre,

$x'$ ,  $y'$ ,  $z$  et  $(4 + \delta)$  représentent les quantités d'ions X, R, Z, M' et  $O^{2-}$ ,  
respectivement,

5  $x'$  peut varier de 0,1 à 2,0,

$y'$  représente zéro ou un nombre inférieur à 0,05,

$z$  est inférieur à 1,5,

la somme  $(x' + y' + z)$  est inférieure à 3,

$\delta$  est un nombre positif, négatif ou nul, tel que l'oxyde spinelle de formule II

10 est électriquement neutre,

et dans laquelle la phase métallique se présente sous forme de particules individualisées ayant une taille moyenne comprise entre 1 et 10 micromètres réparties dans la matrice spinelle.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**